

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/06127

24.06.03 #3

07 DEC 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月 7日

出願番号

Application Number:

特願2002-166672

[ST.10/C]:

[JP2002-166672]

出願人

Applicant(s):

日本パイオニクス株式会社

REC'D 11 JUL 2003

WIPO

PCT

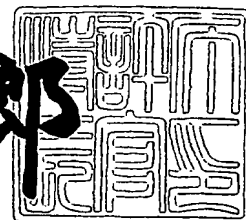
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045445

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP02012

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/56

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

【氏名】 大塚 健二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

【氏名】 荒川 秩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市田村 5 1 8 1 番地 日本パイオニクス株式会社 平塚研究所内

【氏名】 越智 幸史

【特許出願人】

【識別番号】 000229601

【氏名又は名称】 日本パイオニクス株式会社

【代表者】 鬼塚 磐雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 031473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガスの浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、金属による窒素酸化物の還元及び／または金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した金属及び金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、金属及び金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 2】 窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、低次の金属酸化物による窒素酸化物の還元及び／または高次の金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 3】 窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる 2 種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、金属による窒素酸化物の還元及び金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した金属及び金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、金属及び金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 4】 窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる 2 種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄

化剤と加熱下で接触させて、低次の金属酸化物による窒素酸化物の還元及び高次の金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 5】 浄化剤成分の偏りを、該浄化剤を通過したガスまたは該浄化剤の下流層からサンプリングしたガスを分析し、窒素酸化物または還元性ガスを検出することにより検知する請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 6】 浄化剤成分の偏りを、該浄化剤の下流層に充填した検知剤、該浄化剤の下流側配管に充填した検知剤、または該浄化剤の下流層に設けたバイパス管に充填した検知剤の変色により検知する請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 7】 浄化剤成分の偏りを、該浄化剤の電気抵抗の変化により検知する請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 8】 浄化剤成分の偏りを、排ガスの処理量からの計算により検知する請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 9】 有機溶媒が、常圧で 4 0℃～1 4. 0℃の沸点温度を有するエーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、及び炭化水素類から選ばれる一種以上である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの 1 項に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 1 0】 金属を金属酸化物に変換する補正ガスが、酸素または空気である請求項 1 または請求項 3 に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 1 1】 低次の金属酸化物を高次の金属酸化物に変換する補正ガスが、酸素または空気である請求項 2 または請求項 4 に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項 1 2】 金属酸化物を金属に変換する補正ガスが、水素、エーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、または炭化水素類である請求項 1 または請求項 3 に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項13】 高次の金属酸化物を低次の金属酸化物に変換する補正ガスが、水素、エーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、または炭化水素類である請求項2または請求項4に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項14】 金属及び金属酸化物の構成比の管理範囲が、これらのモル比で5/95～95/5の範囲内に設定される請求項1または請求項3に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項15】 低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比の管理範囲が、これらのモル比で5/95～95/5の範囲内に設定される請求項2または請求項4に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項16】 金属及び金属酸化物が無機質担体に担持された請求項1または請求項3に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項17】 低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物が無機質担体に担持された請求項2または請求項4に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項18】 金属及び金属酸化物が、Cu及びCuO、Ni及びNiO、Ru及びRuO₂、または、Ag及びAg₂Oである請求項1または請求項3に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項19】 低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物が、MnO及びMn₂O₃、FeO及びFe₂O₃、CoO及びCo₂O₃、CrO及びCr₂O₃、MoO₂及びMoO₃、または、Ce₂O₃及びCeO₂である請求項2または請求項4に記載の排ガスの浄化方法。

【請求項20】 加熱温度が100～800℃である請求項1乃至請求項6のいずれかの1項に記載の排ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒素酸化物及び／または有機溶媒を含有する排ガスの浄化方法に関する。さらに詳細には、半導体製造工程から排出される高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／または有機溶媒を含有する排ガスの浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体分野においては、半導体メモリー用の酸化物系誘電体膜として、高誘電率を有しステップカバレッジ性が高いチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）膜、チタン酸ストロンチウムバリウム（B S T）膜、タンタル酸ビスマスストロンチウム（S B T）膜、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（P L Z T）膜等が用いられている。これらの誘電体膜の製造方法としては、基板が設置された半導体製造装置に、有機金属原料ガス及び酸化性ガスを供給し気相成長を行なうことにより製造する方法が知られている。例えば P Z T 膜を製造する際には、P b 源として $Pb(DPM)_2$ 等、Z r 源として $Zr(DPM)_4$ 等、T i 源として $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ 等を有機金属原料として用い、各々有機溶媒に溶解して気化器によりガス状にして使用するとともに、酸素、二酸化窒素等を酸化性ガスとして使用する。

【0003】

前記のような半導体製造において、酸化性ガスとして二酸化窒素を用いる場合は、排ガスとして微量の有機金属化合物とともに、窒素酸化物及び有機溶媒が排出される。これらの排ガス成分のうち有機金属化合物は微量であり、常温の乾式浄化あるいはコールドトラップ等の手段により容易に除去することが可能である。一方、排ガス中の窒素酸化物及び有機溶媒は、通常は数千～数万 ppm の高濃度であり、環境基準を大幅に越え人体や環境に極めて悪影響を与えるため、大気に放出するに先立ってこれらを含む排ガスを浄化する必要がある。

【0004】

従来より、窒素酸化物を含む排ガスの浄化方法としては、湿式法、吸着法、無触媒還元法、接触還元法等がある。これらの浄化方法のうち、湿式法は、窒素酸化物含有排ガスを直接、あるいは排ガス中の窒素酸化物を触媒で二酸化窒素に変換しアルカリ吸収液に吸収しやすくした後、アルカリ吸収液に吸収させて浄化する方法である。吸着法は、活性炭、ゼオライト等の吸着剤に排ガス中の窒素酸化物を物理的または化学的に吸着させて浄化する方法である。また、無触媒還元法は、一般的に、窒素酸化物含有排ガスにアンモニア等の還元性ガスを添加し、加熱下で窒素酸化物を窒素及び水に還元分解することにより浄化する方法である。

また、接触還元法は、一般的に、窒素酸化物含有排ガスに、アンモニア、炭化水素等の還元性ガスを添加し、加熱下で金属または金属化合物からなる触媒と接触させて、窒素酸化物を窒素及び水に還元分解することにより浄化する方法であり、現在多く利用されている浄化方法である。

【 0 0 0 5 】

尚、有機溶媒を含む排ガスの浄化方法としては、プロパン等の可燃性ガスと、酸素または空気の火炎中に、有機溶媒含有排ガスを導入し、燃焼させることによる浄化方法、有機溶媒含有排ガスに酸素または空気を添加した後、貴金属または金属酸化物を無機担体に担持した触媒と加熱下で接触させて酸化分解する浄化方法等がある。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述の窒素酸化物を含む排ガスの浄化方法のうち、湿式法による浄化方法は、 NO_2 はアルカリ吸収液に吸収されるが NO は吸収されにくいいため、実用上 NO を触媒で NO_2 に変換する必要がある、装置が大型になるとともに、使用した吸収液の後処理等に手間がかかるという欠点があった。

また、吸着法による浄化方法は、浄化能力（吸着剤単位量当りの窒素酸化物処理量）が小さいという問題点、処理条件によっては使用中にいったん吸着していた窒素酸化物が脱着する虞があるという問題点があった。

【 0 0 0 7 】

また、無触媒還元法による浄化方法は、排ガスの処理温度を 1000°C に近い高温にする必要があるとともに、窒素酸化物を窒素及び水に還元分解する分解率が $50 \sim 60\%$ 程度で、前述のような半導体製造装置から排出される高濃度の窒素酸化物を含む排ガスの浄化には適さなかった。

接触還元法による浄化方法は、比較的に低い温度で窒素酸化物を還元分解することが可能で、しかも 90% 以上の分解率が得られる優れた浄化方法である。しかし、高濃度の窒素酸化物を含む排ガスを浄化する際、添加される還元性ガスの量が少ない場合は、窒素酸化物の分解が不十分となり許容濃度を超える窒素酸化物が排出され、還元性ガスの量が多い場合は、一酸化炭素、炭化水素ガス等の有

害ガスが排出されるので、半導体製造装置から排出される排ガスのように窒素酸化物の種類、濃度等の条件が大きく変動する排ガスに対しては、有害ガスを排出しないようにコントロールすることが難しかった。さらに、このような窒素酸化物とともに有機溶媒が排ガスに含まれる場合は、有害ガスの排出を防止するためのコントロールがより困難であった。

【0008】

従って、本発明が解決しようとする課題は、半導体製造装置から排出されるような高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易に浄化できる浄化方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、あるいは低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、窒素酸化物を還元し有機溶媒を酸化分解して浄化するとともに、これらの酸化還元反応により増減して偏った浄化剤の構成成分の構成比を検知し、予め設定した構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給して、前記浄化剤の構成成分の構成比を修復しながら浄化することにより、排ガスが高濃度の窒素酸化物、有機溶媒を含む場合であっても、時間の経過とともに窒素酸化物、有機溶媒の濃度が大きく変動する場合であっても、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易にこれらの窒素酸化物、有機溶媒を含む排ガスを浄化できることを見出し本発明の排ガスの浄化方法に到達した。

【0010】

すなわち本発明は、窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、金属による窒素酸化物の還元及び／または金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうと

もに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した金属及び金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、金属及び金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法である。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、低次の金属酸化物による窒素酸化物の還元及び／または高次の金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法である。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる２種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、金属による窒素酸化物の還元及び金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した金属及び金属酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、金属及び金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法でもある。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明は、窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる２種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、低次の金属酸化物による窒素酸化物の還元及び高次の金属酸化物による有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、該酸化還元反応による浄化剤成分の偏りを検知し、予め設定した低次の金属酸化物及び高次の金属

酸化物の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物の構成比を修復しながら該排ガスを浄化することを特徴とする排ガスの浄化方法でもある。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガスの浄化方法は、窒素、ヘリウム、アルゴン等のガス中に、窒素酸化物、有機溶媒、または窒素酸化物及び有機溶媒を含有するガスの浄化に適用される。

本発明の排ガスの浄化方法は、窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、窒素酸化物の還元及び／または有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、酸化還元反応による浄化剤成分の増減あるいは偏りを検知し、予め設定した浄化剤成分の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、浄化剤成分の構成比を修復しながら排ガスを浄化する方法である。

【0015】

また、本発明の排ガスの浄化方法は、窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる2種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、窒素酸化物の還元及び有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、酸化還元反応による浄化剤成分の増減あるいは偏りを検知し、予め設定した浄化剤成分の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、浄化剤成分の構成比を修復しながら排ガスを浄化する方法でもある。

【0016】

本発明における浄化対象ガスである窒素酸化物は、 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_5 、または NO_3 である。また、本発明における浄化対象ガスである有機溶媒は、半導体膜の原料として用いられる固体有機金属原料を溶解するための有機溶媒であり、通常は常圧で $40^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の沸点温度を有するもの

である。このような有機溶媒としては、プロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン、iso-プロピルメチルケトン、iso-ブチルメチルケトン等のケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素等を例示することができる。

【0017】

本発明の排ガスの浄化方法に使用される浄化剤は、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、または低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤である。本発明において、低次の金属酸化物は、浄化対象ガスを浄化処理する際の温度圧力条件で、窒素酸化物を還元することができる金属酸化物であり、高次の金属酸化物は、浄化対象ガスを浄化処理する際の温度圧力条件で、有機溶媒を酸化分解できる金属酸化物である。これらの浄化剤成分としては、例えば金属及び金属酸化物が、Cu及びCuO、Ni及びNiO、Ru及びRuO₂、または、Ag及びAg₂Oである浄化剤成分、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物が、MnO及びMn₂O₃、FeO及びFe₂O₃、CoO及びCo₂O₃、CrO及びCr₂O₃、MoO₂及びMoO₃、または、Ce₂O₃及びCeO₂である浄化剤成分を挙げることができる。

【0018】

尚、浄化剤成分は、浄化対象ガスを浄化処理する際に、金属、金属酸化物、低次の金属酸化物、または高次の金属酸化物であればよく、原材料としては金属の水酸化物、炭酸塩、硫酸塩等の化合物を用いることもできる。これらの金属及び金属酸化物、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物は、浄化能力を長時間保持できる点で、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナ、珪藻土等の無機質担体に担持して使用することが好ましい。また、浄化剤の比表面積は、通常は10～400m²/gである。

【0019】

本発明の排ガスの浄化方法に使用される金属を金属酸化物に変換する補正ガス

、または低次の金属酸化物を高次の金属酸化物に変換する補正ガスとしては、金属、低次の金属酸化物を酸化することができる酸化性ガスであれば特に制限されることはないが、通常は酸素、空気が使用される。また、本発明の排ガスの浄化方法に使用される金属酸化物を金属に変換する補正ガス、または高次の金属酸化物を低次の金属酸化物に変換する補正ガスとしては、金属酸化物、高次の金属酸化物を還元することができる還元性ガスであれば特に制限されることはないが、通常は水素、エーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、炭化水素類が使用される。但し、これらは処理する際の温度圧力条件で気体であることが必要である。

【0020】

本発明において浄化対象となる排ガスは、通常は窒素酸化物及び有機溶媒を含有する還元性排ガス、窒素酸化物及び有機溶媒を含有する酸化性排ガス、有機溶媒を含有する還元性排ガス、窒素酸化物を含有する酸化性排ガスのいずれかの排ガスである。尚、本発明において、還元性排ガスとは、化学当量的に還元性ガスが酸化性ガスよりも多く含まれる排ガスを示し、酸化性排ガスとは、化学当量的に酸化性ガスが還元性ガスよりも多く含まれる排ガスを示すものである。

【0021】

次に、本発明の排ガスの浄化方法を、図1乃至図3に基づいて詳細に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

図1及び図2は、本発明の排ガスの浄化方法に用いられる浄化筒の例を示す断面図であり、各々還元性排ガス、酸化性排ガスを導入した場合に時間の経過とともに(A)から(D)へ浄化剤成分が変化する状態を示すものである。また、図1及び図2は、浄化剤成分の偏りをガス分析により検知する方式の浄化筒の例を示すものである。図3は、図1または図2に示す浄化筒を用いた排ガスの浄化システムの例を示す構成図である。

以下、本発明の排ガスの浄化方法について、有効成分として金属及び金属酸化物を含む浄化剤を用いた場合を主として説明するが、有効成分として低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を含む浄化剤を用いた場合も同様である。

【0022】

本発明において、還元性排ガスを浄化する場合、すなわち窒素酸化物及び有機溶媒を含む還元性排ガス、あるいは有機溶媒を含む還元性排ガスを浄化する場合、浄化処理を行なう前に、図 1 (A) に示すように金属酸化物（または高次の金属酸化物）1 が、金属（または低次の金属酸化物）2 よりも多くなるように充填することが好ましい。浄化剤を所定の温度に加熱した後、窒素酸化物及び有機溶媒を含む還元性排ガスを浄化筒に導入すると、窒素酸化物が金属（または低次の金属酸化物）により還元され、有機溶媒が金属酸化物（または高次の金属酸化物）により酸化分解されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）が減少し金属（または低次の金属酸化物）が増加する。また、浄化剤を所定の温度に加熱した後、有機溶媒を含む還元性排ガスを浄化筒に導入すると、有機溶媒が金属酸化物（または高次の金属酸化物）により酸化分解されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）が減少し金属（または低次の金属酸化物）が増加する。

【 0 0 2 3 】

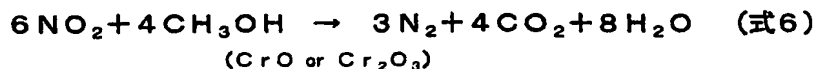
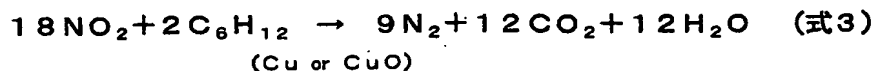
例えば、二酸化窒素及びシクロヘキサンを含む還元性排ガスを、 Cu 及び CuO からなる浄化剤と加熱下で接触させると、式 1 ～式 3 の反応が起こると推測され、排ガスが浄化処理されて浄化筒の排出口からは CO_2 、 H_2O 、 N_2 が排出されるが、排ガスには化学当量的に還元性ガスが酸化性ガスよりも多く含まれるので、時間の経過とともに CuO が減少し Cu が増加する。

また、例えば、二酸化窒素及びメタノールを含む還元性排ガスを、 CrO 及び Cr_2O_3 からなる浄化剤と加熱下で接触させると、式 4 ～式 6 の反応が起こると推測される。

その他の金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤を用いた場合の酸化還元反応は、これらに準じた反応であると推測される。

【 0 0 2 4 】

【化1】



【0025】

従って、還元性排ガスをそのまま継続して浄化すると、浄化剤の構成は図1 (B) 及び図1 (C) に示すような構成を経て、図1 (D) に示すような構成になり、排出口からはCO等の有害な還元性ガスが排出されるようになる。そのため、還元性排ガスを浄化する場合は、例えば図1に示すようにガスサンプリングのための配管3を設けてガスを採取、分析し、還元性ガスが検出された際、すなわち浄化剤の構成が図1 (C) に示すような構成となった際に、排ガスの導入を中止して酸化性の補正ガスのみを浄化筒に供給するか、あるいは排ガスとともに酸化性の補正ガスを浄化筒に供給することにより金属（または低次の金属酸化物）を酸化して、図1 (A) に示すような構成に修復される。本発明においては、このような浄化サイクルを繰返すことにより、長時間にわたり連続して浄化処理することが可能である。尚、本発明に使用される浄化剤としては、酸化及び還元を繰返しても劣化あるいは浄化能力の低下が極めて少ない点で銅及び酸化銅を無機質担体に担持させたものを用いることが好ましい。

【0026】

また、本発明においては、浄化剤成分の偏りを、前記のようなガスサンプリングにより検知する以外に、例えば還元性ガスにより変色する検知剤を、浄化剤の下流層、浄化剤の下流側配管、または浄化剤の下流層に設けたバイパス管に充填することにより検知することができる。また、浄化剤の電気抵抗の変化を測定す

ることにより検知することもできる。さらに、排ガスの処理量からの計算により検知することもできる。

窒素酸化物及び有機溶媒を含む還元性排ガスを浄化する場合、いずれの浄化剤成分の偏りの検知方法においても、金属（または低次の金属酸化物）及び金属酸化物（または高次の金属酸化物）の構成比の管理範囲が、これらのモル比で $5/95 \sim 95/5$ の範囲内に設定されることが好ましい。

【0027】

本発明において、酸化性排ガスを浄化する場合、すなわち窒素酸化物及び有機溶媒を含む酸化性排ガス、あるいは窒素酸化物を含む酸化性排ガスを浄化する場合、浄化处理を行なう前に、図2（A）に示すように金属（または低次の金属酸化物）2が金属酸化物（または高次の金属酸化物）1よりも多くなるように充填することが好ましい。浄化剤を所定の温度に加熱した後、窒素酸化物及び有機溶媒を含む酸化性排ガスを浄化筒に導入すると、窒素酸化物が金属（または低次の金属酸化物）により還元され、有機溶媒が金属酸化物（または高次の金属酸化物）により酸化分解されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）が増加し金属（または低次の金属酸化物）が減少する。また、浄化剤を所定の温度に加熱した後、窒素酸化物を含む酸化性排ガスを浄化筒に導入すると、窒素酸化物が金属（または低次の金属酸化物）により還元されるとともに、金属酸化物（または高次の金属酸化物）が増加し金属（または低次の金属酸化物）が減少する。

【0028】

例えば、二酸化窒素及びシクロヘキサンを含む酸化性排ガスを、酸化銅及び金属銅からなる浄化剤と加熱下で接触させると、前述の式1～式3の反応が起こると推測され、排ガスが浄化处理されて浄化筒の排出口からは CO_2 、 H_2O 、 N_2 が排出されるが、排ガスには化学当量的に酸化性ガスが還元性ガスよりも多く含まれるので、時間の経過とともに酸化銅が増加し金属銅が減少する。また、二酸化窒素を含む酸化性排ガスを、酸化銅及び金属銅からなる浄化剤と加熱下で接触させると、前述の式2の反応が起こると推測され、時間の経過とともに酸化銅が増加し金属銅が減少する。

【0029】

従って、酸化性排ガスをそのまま継続して浄化すると、浄化剤の構成は図 2 (B) 及び図 2 (C) に示すような構成を経て、図 2 (D) に示すような構成になり、排出口からは有害な窒素酸化物が排出されるようになる。そのため、酸化性排ガスを浄化する場合も、例えば図 2 に示すようにガスサンプリングのための配管 3 を設けてガスを採取、分析し、窒素酸化物が検出された際、すなわち浄化剤の構成が図 2 (C) に示すような構成となった際に、排ガスの導入を中止して還元性の補正ガスのみを浄化筒に供給するか、あるいは排ガスとともに還元性の補正ガスを浄化筒に供給することにより金属酸化物を還元して、図 2 (A) に示すような構成に修復される。本発明においては、このような浄化サイクルを繰返すことにより、長時間にわたり連続して浄化処理することが可能である。

【0030】

また、酸化性排ガスの浄化処理においても、浄化剤成分の偏りを、前記のようなガスサンプリングにより検知する以外に、検知剤による検知、浄化剤の電気抵抗の変化を測定することによる検知、排ガスの処理量からの計算による検知等が可能である。また、いずれの浄化剤成分の偏りの検知方法においても、金属（または低次の金属酸化物）及び金属酸化物（または高次の金属酸化物）の構成比の管理範囲が、これらのモル比で $5/95 \sim 95/5$ の範囲内に設定されることが好ましい。

【0031】

尚、本発明の浄化方法においては、いずれの種類の排ガスについても、浄化剤と排ガスとの接触温度は、通常は $100 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$ である。また、浄化の際の圧力については特に制限はなく、通常は常圧で行なわれるが、 1 KPa のような減圧下乃至 200 KPa のような加圧下で操作することも可能である。また、本発明の浄化方法における窒素酸化物、有機溶媒の分解率は 99.9% 以上である。

【0032】

本発明の浄化方法においては、前述のような窒素酸化物及び有機溶媒を含む排ガス、窒素酸化物を含む排ガス、及び有機溶媒を含む排ガスから選ばれる 2 種類以上の排ガスを、交互またはランダムに、金属及び金属酸化物を有効成分として

含む浄化剤、または低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤が充填された浄化筒に導入し、前述と同様にして浄化剤成分の偏りを検知し、補正ガスを供給して浄化剤成分の構成比を修復しながら浄化することが可能である。このような浄化方法においても、浄化剤成分の偏りを、ガスサンプリング、検知剤、浄化剤の電気抵抗の測定、排ガスの処理量からの計算等により検知することができる。但し、排ガスの種類が頻繁に替ったり、窒素酸化物、有機溶媒の濃度が短時間で大きく変動する排ガスについては、排ガスの処理量からの計算による検知以外の方法で行なうことが好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の浄化方法は、以上のように浄化剤成分として、金属及び金属酸化物、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物が用いられ、これらの構成比が予め設定された管理範囲内に保持されているので、例えば排ガス中の窒素酸化物、有機溶媒の濃度が大きく変動しても、浄化剤の構成比が管理範囲を外れて窒素酸化物あるいは還元性ガス等の有害ガスが排出されるようになるまでには時間に余裕があり、有害ガスの排出を防止するためのコントロールを容易に行なうことができる。

【 0 0 3 4 】

【実施例】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

実施例 1

（浄化剤の調製）

濃度 28 wt % の市販のアンモニア水溶液 400 ml に、市販の蟻酸銅（II）500 g を溶解させた溶液に、市販の径 2 ～ 3 mm、比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の球状アルミナ 900 g を含浸させた後、この球状アルミナを乾燥し、500℃の温度で 2 時間焼成した。得られた球状アルミナを、再度アンモニア水溶液に蟻酸銅（II）を溶解させた溶液に含浸させた後、乾燥、焼成して 20 wt % の CuO が球状アルミナに担持された浄化剤を調製した。

【0036】

(浄化試験)

前記の浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径16.4mmのSUS316L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した(充填長:200mm、浄化剤のCu及びCuOの管理範囲:10/90~90/10)。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱し水素を流通させて、CuOの還元処理を行なった後、乾燥窒素中に1000ppmのNO₂を含有する酸化性ガス、及び乾燥窒素中に10000ppmのNO₂を含有する酸化性ガスを、1000ml/min(25℃、常圧)の流量で、交互に5分間隔で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管(ガステック社製、検知下限0.1ppm)を用いて、窒素酸化物が検出されるまでの時間(有効処理時間)を測定し、浄化剤1L(リットル)当たりに対するNO₂の除去量(L)(浄化能力)を求めた。その結果を表1に示す。

【0037】

(浄化剤の構成比の修復、及び2回目以降の浄化試験)

浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検知された直後、NO₂と共に過剰のC₂H₅OHを補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検出されるまでC₂H₅OHの供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。その結果を表1に示す。

以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なった結果を表1に示す。

尚、浄化試験中、浄化筒の排出口から排出されるガスについても一部をサンプリングし、ガス検知管を用いて有害ガス(窒素酸化物または還元性ガス)の検知を行なったが、有害ガスは検出されなかった。

【0038】

実施例2

(浄化試験)

実施例1と同様にして調製した浄化剤を、内径16.4mmのSUS316L

製の浄化筒に充填し、浄化剤層の下から1/5の位置の浄化剤中に2個の電極端子を設定した（充填長：200mm、浄化剤のCu及びCuOの管理範囲：20/80～80/20）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱した後、乾燥窒素中に3000ppmの C_6H_{12} を含有する還元性ガスを、1000ml/min（25℃、常圧）の流量で流通させた。この間、前記2個の電極端子に電圧をかけて浄化剤の電気抵抗を測定し、これが急激に小さくなるまでの時間（有効処理時間）を測定して、浄化剤1L（リットル）当たりに対する C_6H_{12} の除去量（L）（浄化能力）を求めた。その結果を表1に示す。

【0039】

（浄化剤の構成比の修復、及び2回目以降の浄化試験）

浄化剤の抵抗が急激に小さくなった直後、 C_6H_{12} と共に過剰の酸素を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化剤の抵抗が急激に大きくなるまで酸素の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。その結果を表1に示す。

以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なった結果を表1に示す。

尚、浄化試験中、浄化筒の排出口から排出されるガスについても一部をサンプリングし、ガス検知管を用いて有害ガス（還元性ガス）の検知を行なったが、有害ガスは検出されなかった。

【0040】

実施例3

実施例1の浄化試験における NO_2 を含有する酸化性ガスを、 NO を含有する酸化性ガスに替えたほかは実施例1と同様に浄化試験を行なった。その結果を表1に示す。

尚、浄化試験中、浄化筒の排出口から排出されるガスについても一部をサンプリングし、ガス検知管を用いて有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）の検知を行なったが、有害ガスは検出されなかった。

【0041】

尚、表1に示すように、本発明の浄化方法においては、浄化サイクルを繰返し

行なっても再現性よく浄化剤の浄化能力値 (L/L 剤) が得られる。従って、浄化筒の排出口から排出されるガスの分析等を実施せずに、排ガスの処理量からの計算のみにより浄化処理をすることもできる。

【0042】

【表 1】

	処理対象ガス	浄化能力 (L/L 剤)				
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
実施例1	NO ₂	20(時間:139分)	19	20	20	20
実施例2	C ₆ H ₁₂	2.0(時間:23分)	2.1	2.0	2.0	2.1
実施例3	NO	20(時間:282分)	20	19	20	20

【0043】

実施例 4

(浄化剤の調製)

水 500 ml に、市販の酸化クロム (VI) 500 g を溶解させた溶液に、市販の径 2～3 mm、比表面積 200 m²/g の球状アルミナ 800 g を含浸させた。次にこの球状アルミナを乾燥した後、500℃の温度で2時間焼成し、さらに還元処理して 20 wt.% の CrO が球状アルミナに担持された浄化剤を調製した。

【0044】

(浄化試験)

前記の浄化剤を、内径 4.0 mm のバイパス管を有する内径 16.4 mm の SUS 316 L 製の浄化筒に、浄化剤層の下から 1/10 の位置にバイパス管の入口が設定されるように充填した (充填長: 200 mm、浄化剤の CrO 及び Cr₂O₃ の管理範囲: 10/90～90/10)。尚、バイパス管に導入されたガスは、浄化筒の後段で浄化筒から排出されるガスと合流するように設定した。また、バイパス管はセラミック製の透明部を有するものである。次に、バイパス管の透明部に窒素酸化物により変色する検知剤を充填し、浄化筒の浄化剤の温度を 500℃ に加熱した後、乾燥窒素中に 10000 ppm の NO₂ を含有する酸化

性ガスを、 1000 ml/min (25°C 、常圧)の流量で流通させた。この間、バイパス管の検知剤を観察し、検知剤が変色することにより窒素酸化物が検出されるまでの時間(有効処理時間)を測定し、浄化剤 1 L (リットル)当たりに対する NO_2 の除去量(L)(浄化能力)を求めた。その結果、 8.2 L/L 剤であった。

【0045】

実施例 5

実施例 1 と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径 6.4 mm の SUS 316 L 製の浄化筒に、浄化剤層の下から $1/10$ の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した(充填長: 200 mm 、浄化剤の Cu 及び CuO の管理範囲: $10/90 \sim 90/10$)。次に、浄化筒の浄化剤の温度を 500°C に加熱した後、乾燥窒素中に 10000 ppm の NO_2 及び 2000 ppm の C_6H_{12} を含有する還元性ガスを、 1000 ml/min (25°C 、常圧)の流量で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管(ガステック社製、検知下限 1.0 ppm)を用いて、還元性ガスが検出されるまでの時間を測定した結果、 91 分であった。

【0046】

浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検知された直後、 NO_2 及び C_6H_{12} と共に過剰の酸素を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検出されるまで酸素の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。以上のような浄化試験をさらに 3 回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス(窒素酸化物または還元性ガス)が検出されなかった。

【0047】

実施例 6

実施例 1 と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径 6.4 mm の SUS 316 L 製の浄化筒に、浄化剤層の下から $1/10$ の位置に

ガスサンプリング管が設定されるように充填した（充填長：200 mm、浄化剤のCu及びCuOの管理範囲：10/90～90/10）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱した後、乾燥窒素中に10000 ppmのNO₂を含有する酸化性ガス、及び乾燥窒素中に2000 ppmのC₆H₁₂を含有する還元性ガスを、1000 ml/min（25℃、常圧）の流量で、交互に10分間隔で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管（ガステック社製、検知下限1.0 ppm）を用いて、還元性ガスが検出されるまでの時間を測定した結果、178分であった。

【0048】

浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検知された直後、NO₂及びC₆H₁₂と共に過剰の酸素を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検出されるまで酸素の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）が検出されなかった。

【0049】

実施例7

実施例4と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径16.4 mmのSUS316L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した（充填長：200 mm、浄化剤のCrO及びCr₂O₃の管理範囲：10/90～90/10）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱した後、乾燥窒素中に10000 ppmのNO₂及び500 ppmのC₆H₁₂を含有する酸化性ガスを、1000 ml/min（25℃、常圧）の流量で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管（ガステック社製、検知下限0.1 ppm）を用いて、窒素酸化物が検出されるまでの時間を測定した結果、52分であった。

【0050】

浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検知された直後、 NO_2 及び C_6H_{12} と共に過剰の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検出されるまで $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）が検出されなかった。

【0051】

実施例8

実施例4と同様にして調製した浄化剤を、ガスサンプリング管を有する内径16.4mmのSUS316L製の浄化筒に、浄化剤層の下から1/10の位置にガスサンプリング管が設定されるように充填した（充填長：200mm、浄化剤の CrO 及び Cr_2O_3 の管理範囲：10/90～90/10）。次に、浄化筒の浄化剤の温度を500℃に加熱した後、乾燥窒素中に10000ppmの NO_2 を含有する酸化性ガス、及び乾燥窒素中に500ppmの C_6H_{12} を含有する還元性ガスを、1000ml/min（25℃、常圧）の流量で、交互に10分間隔で流通させた。この間、浄化筒のガスサンプリング管からガスの一部をサンプリングし、ガス検知管（ガステック社製、検知下限0.1ppm）を用いて、窒素酸化物が検出されるまでの時間を測定した結果、100分であった。

【0052】

浄化筒のガスサンプリング管から窒素酸化物が検知された直後、 NO_2 及び C_6H_{12} と共に過剰の $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を補正ガスとして浄化筒に供給し、浄化筒のガスサンプリング管から還元性ガスが検出されるまで $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の供給を継続した。

その後、補正ガスの供給を中止して、再度前記と同様の浄化試験を行なった。以上のような浄化試験をさらに3回繰返して行なったが、浄化筒の排出口から排出されるガスからは有害ガス（窒素酸化物または還元性ガス）が検出されなかった。

【0053】

【発明の効果】

本発明の排ガスの浄化方法により、半導体製造装置から排出されるような高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的低い温度及び高い分解率で、容易に浄化することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の排ガスの浄化方法に用いられる浄化筒の例を示す断面図（還元性排ガスを導入した場合に時間の経過とともに（A）から（D）へ浄化剤成分が変化する状態を示す断面図）

【図2】

本発明の排ガスの浄化方法に用いられる浄化筒の例を示す断面図（酸化性排ガスを導入した場合に時間の経過とともに（A）から（D）へ浄化剤成分が変化する状態を示す断面図）

【図3】

本発明の排ガスの浄化方法を実施するための浄化システムの例を示す構成図

【符号の説明】

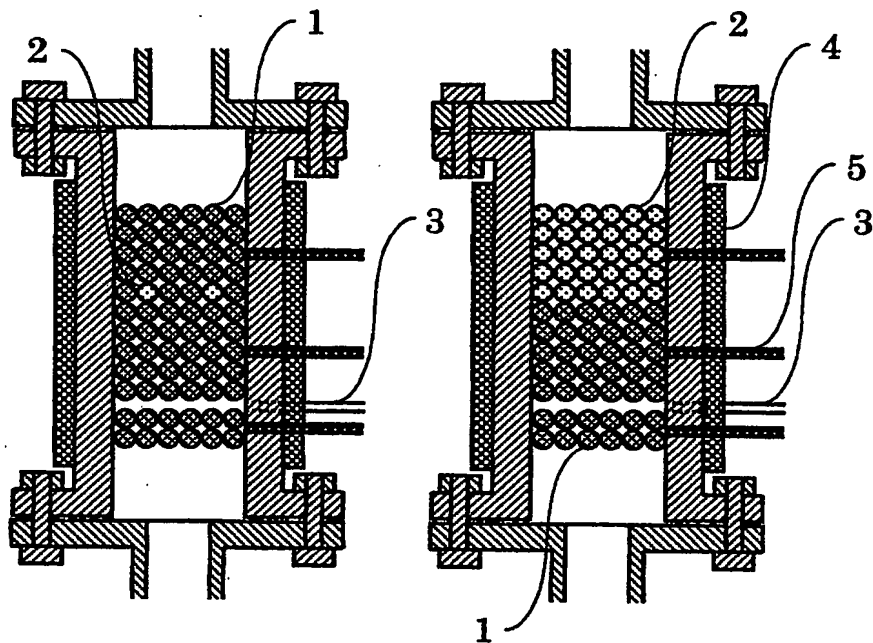
- 1 金属酸化物または高次の金属酸化物
- 2 金属または低次の金属酸化物
- 3 ガスサンプリング管
- 4 ヒーター
- 5 温度センサー
- 6 排ガス導入ライン
- 7 補正ガス導入ライン
- 8 熱交換器
- 9 ガスサンプリング管
- 10 温度制御器
- 11 浄化ガスの排出ライン

12 冷却器

13 ブロワー

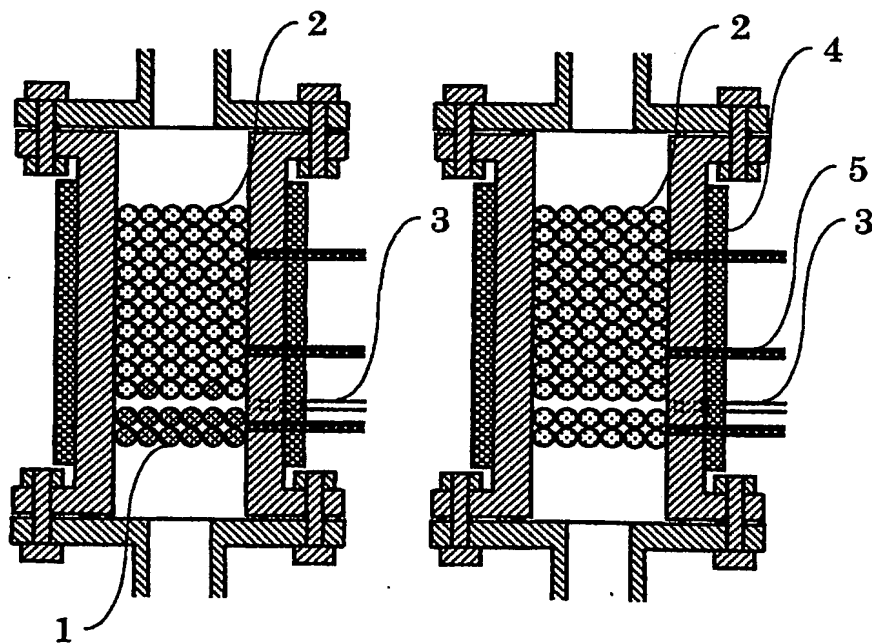
【書類名】 図面

【図 1】



(A)

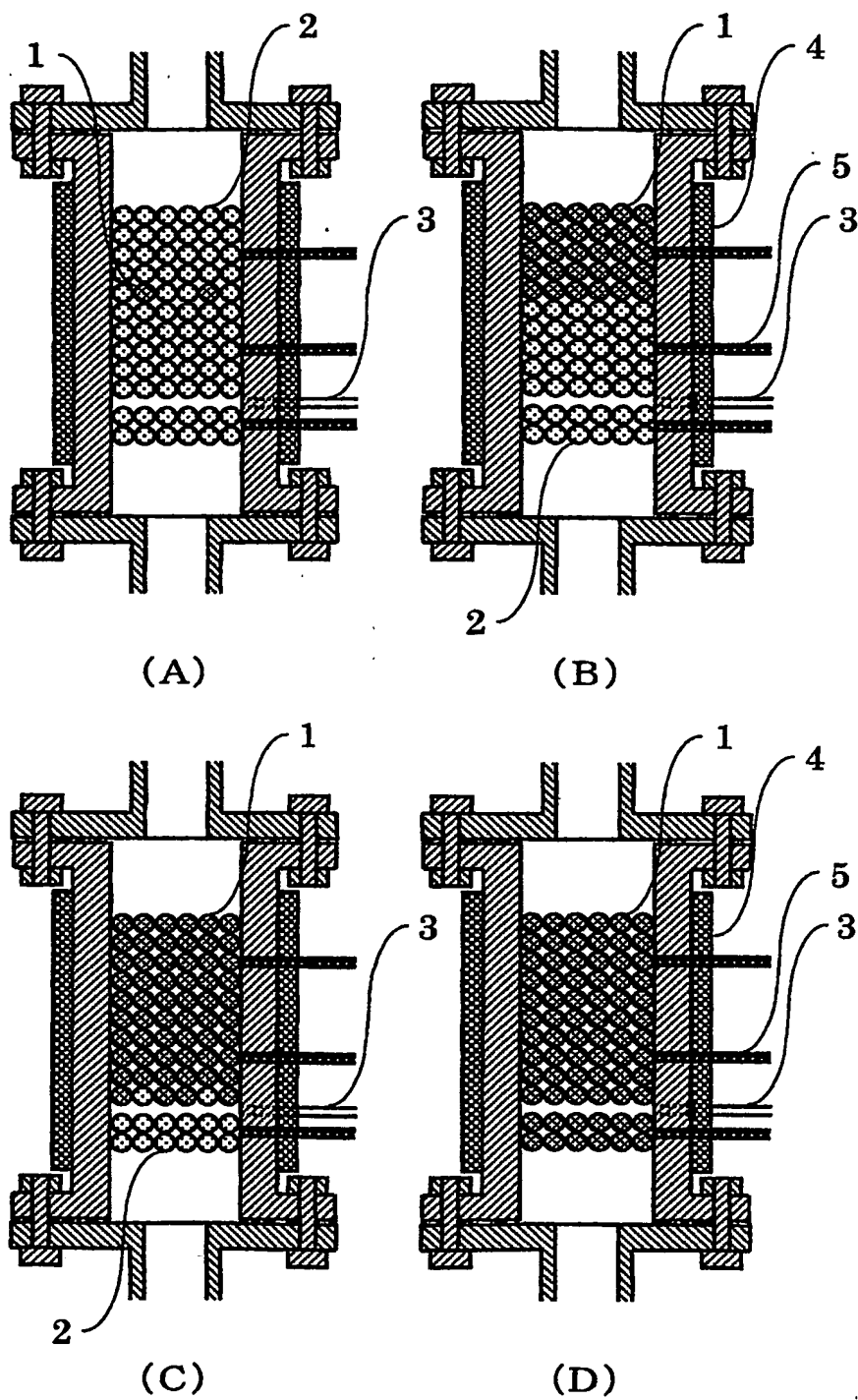
(B)



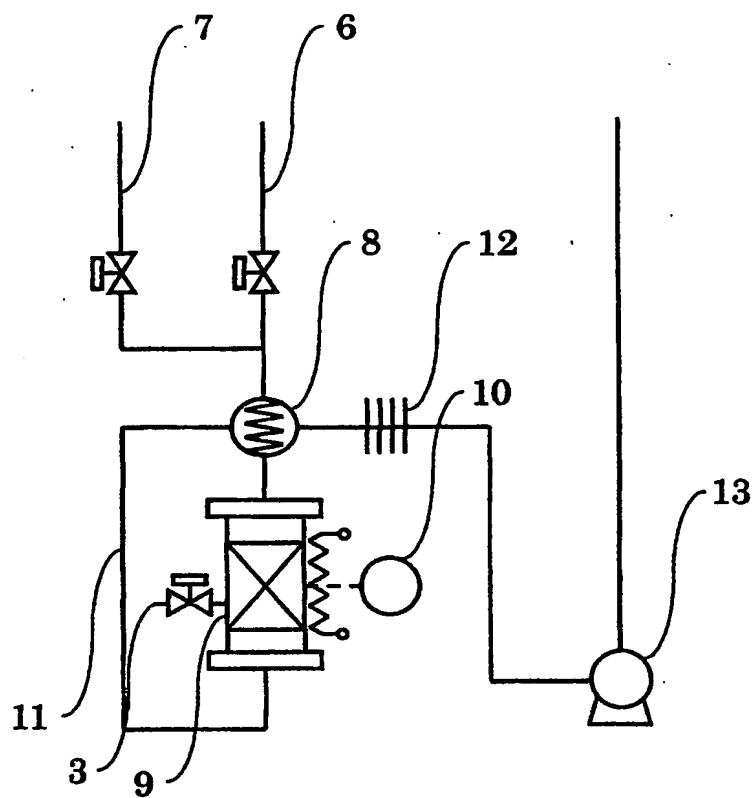
(C)

(D)

【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体製造装置から排出されるような高濃度でかつ濃度変動が大きい窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、大型の浄化装置あるいは複雑な構成を有する浄化装置を使用することなく、比較的に低い温度及び高い分解率で、容易に浄化できる浄化方法を提供する。

【解決手段】 窒素酸化物及び／または有機溶媒を含む排ガスを、金属及び金属酸化物を有効成分として含む浄化剤、または、低次の金属酸化物及び高次の金属酸化物を有効成分として含む浄化剤と加熱下で接触させて、窒素酸化物の還元及び／または有機溶媒の酸化分解を行なうとともに、酸化還元反応による浄化剤成分の増減あるいは偏りを検知し、予め設定した浄化剤成分の構成比の管理範囲を逸脱した際に補正ガスを供給し、浄化剤成分の構成比を修復しながら排ガスを浄化する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-166672
受付番号	50200828587
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 6月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月 7日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229601]

1. 変更年月日 1991年 7月11日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目1番3号
氏 名 日本パイオニクス株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.